

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-326162

(P2003-326162A)

(43) 公開日 平成15年11月18日 (2003.11.18)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコ-ト* (参考)
B 0 1 J 23/42		B 0 1 J 23/42	A 3 G 0 9 1
B 0 1 D 53/86	Z A B	35/04	3 0 1 E 4 D 0 4 8
53/94		37/02	3 0 1 L 4 G 0 6 9
B 0 1 J 35/04	3 0 1	F 0 1 N 3/10	A
37/02	3 0 1	B 0 1 D 53/36	1 0 4 A
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 8 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2002-132639 (P2002-132639)

(22) 出願日 平成14年5月8日 (2002.5.8)

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72) 発明者 荒川 健二

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(74) 代理人 100081776

弁理士 大川 宏

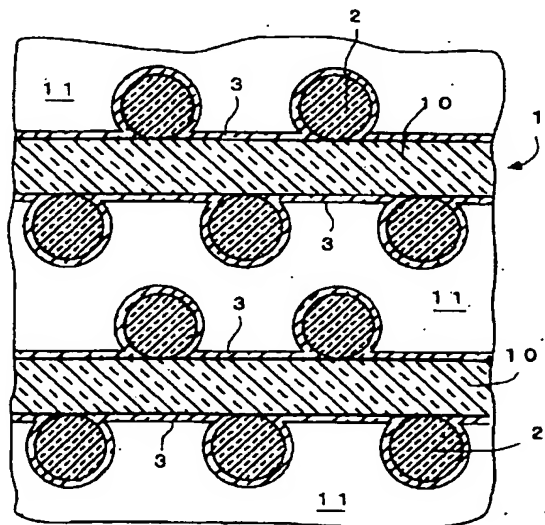
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排ガス浄化用触媒とその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 圧損を小さくするとともに、PMを効率よく浄化できる触媒とする。

【解決手段】 両端開口の複数のセルをもつハニカム構造のストレートフロー型の基材のセル隔壁10の少なくとも一部に、触媒層3の厚さより粒径が大きな粗大粒子を含む耐熱性粒子2を固着するとともに、セル隔壁10の表面に貴金属を含む触媒層3を形成した。セル11内を流れるPMは粗大粒子に衝突して流動が妨げられ、停滞して一旦捕捉された状態となり、停滞したPMは触媒層3と接触する確率が高まり、貴金属によって酸化浄化される。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 両端が開口した複数のセルをもつハニカム構造のストレートフロー型の基材と、該基材のセル隔壁の少なくとも一部に固着された耐熱性粒子と、該セル隔壁の表面に形成され貴金属を含む触媒層とよりなり、該耐熱性粒子は該触媒層の厚さより粒径が大きな粗大粒子を含むことを特徴とする排ガス浄化用触媒。

【請求項2】 前記耐熱性粒子の粒径は50～300 $\mu$ mである請求項1に記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項3】 両端が開口した複数のセルをもつハニカム構造のストレートフロー型の基材と、該セル隔壁の表面に形成され貴金属を含む触媒層と、該触媒層の表面の少なくとも一部に固着された粒径が50～300 $\mu$ mの耐熱性粒子と、よりなることを特徴とする排ガス浄化用触媒。

【請求項4】 両端が開口した複数のセルをもつハニカム構造のストレートフロー型の基材のセル隔壁の少なくとも一部の表面に固定剤を塗布し固定剤層を形成する塗布工程と、

該セル内に耐熱性粒子を充填し該固定剤層に該耐熱性粒子を均一に付着させる付着工程と、

該セル内から余剰の該耐熱性粒子を排出した後に、該耐熱性粒子が付着した該セル隔壁表面に酸化物粉末と貴金属とからなる触媒層を形成する触媒層形成工程と、を含むことを特徴とする排ガス浄化用触媒の製造方法。

【請求項5】 前記付着工程では、前記基材を振動させることで前記耐熱性粒子を均一に付着させる請求項4に記載の排ガス浄化用触媒の製造方法。

【請求項6】 前記付着工程と前記触媒層形成工程の間に、前記固定剤層を固化して前記耐熱性粒子を固着する固着工程を行う請求項4に記載の排ガス浄化用触媒の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ディーゼルエンジンなどからの排ガス中に含まれるHC（炭化水素）、CO（一酸化炭素）及びNO<sub>x</sub>（窒素酸化物）などのガス状成分を浄化するとともに、PM（Particulate Matter）を効率よく酸化浄化できる排ガス浄化用触媒とその製造方法に関し、詳しくは両端が開口した複数のセルをもつハニカム構造のストレートフロー型の排ガス浄化用触媒とその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】ガソリンエンジンについては、排ガスエミッションの厳しい規制とそれに対処できる技術の進歩とにより、排ガス中の有害成分は確実に減少している。しかし、ディーゼルエンジンについては、有害成分がPMとして排出されるという特異な事情から、規制も技術の進歩もガソリンエンジンに比べて遅れている。

【0003】現在までに開発されているディーゼルエン

ジン用排ガス浄化装置としては、大きく分けてトラップ型の排ガス浄化装置と、オープン型の排ガス浄化装置とが知られている。このうちトラップ型の排ガス浄化装置としては、コーディエライトなどのセラミック製の目封じタイプのDPFが知られている。このDPFは、例えばSAE810114などに記載されているように、セラミックハニカム構造体の複数のセルが、排ガス下流端が目詰めされた流入側セルと、流入側セルに隣接し排ガス上流端が目詰めされた流出側セルと、からなる複数のセルをもつものであり、セル隔壁の細孔で排ガスを濾過してセル隔壁にPMを捕捉することで排出を抑制するいわゆるウォールフロー型のものである。

【0004】一方、オープン型の排ガス浄化装置は、ガソリンエンジンからの排ガスを浄化する排ガス浄化用触媒と同様に、両端が開口した複数のセルをもつハニカム構造のストレートフロー型であり、セル隔壁にコートされた触媒層に接触したPMを浄化するものである。

【0005】しかしDPFでは、PMの堆積によって圧損が上昇するため、何らかの手段で堆積したPMを定期的に除去してDPFを再生する必要がある。そこで従来は、圧損が上昇した場合にバーナや電気ヒータ等で加熱して、あるいは高温の排ガスを供給して、堆積したPMを燃焼させることでDPFを再生することが行われている。しかしながらこの場合には、PMの堆積量が多いほど燃焼時の温度が上昇し、それによってDPFが溶損する場合もある。

【0006】そこで近年では、DPFのセル隔壁にアルミナなどからコート層を形成し、そのコート層に白金族貴金属などを担持した触媒層をもつ連続再生式DPFが開発されている。この連続再生式DPFによれば、セル隔壁の細孔中に捕捉されたPMが貴金属の触媒活性によって酸化燃焼するため、捕捉と同時にあるいは捕捉に連続して燃焼させることでDPFを再生することができる。そして触媒活性は比較的低温で生じること、及び捕捉量が少ないうちに燃焼できることから、DPFに作用する熱応力が小さく破損が防止されるという利点がある。

【0007】すなわちストレートフロー型のPM浄化用触媒では、圧損は低いものの、浄化されずに排出されるPM量が多いという問題がある。一方、ウォールフロー型のPM浄化用触媒では、排ガスがセル隔壁を通過する際にPMを濾過する構造であるために、ストレートフロー型のPM浄化用触媒に比べて圧損が大きいという欠点がある。

【0008】また特開2002-35583号公報には、表面を凹凸形状として比表面積を大きくしその凹凸部分に貴金属を担持した燃焼触媒装置をDPFの上流側に配置した排ガス浄化システムが記載されている。このような構成とすることで、上流側の燃焼触媒装置で未燃燃料やHCなどガス状成分を浄化することができ、下流側のDPFによ

10

20

30

40

50

ってPMを捕捉することができる。

【0009】しかしながら特開2002-35583号公報に開示の装置であっても、凹凸形状の粗さはせいぜい1 $\mu$ m程度であるので、上流側の燃焼触媒装置ではPMを捕捉して浄化することは困難であり、下流側にDPFが必須となる。したがってDPFを必須とすることから、圧損が大きいという問題は解決することができない。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、圧損を小さくするとともにPMを効率よく浄化できる触媒とすることを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決する本発明の排ガス浄化用触媒の特徴は、両端が開口した複数のセルをもつハニカム構造のストレートフロー型の基材と、基材のセル隔壁の少なくとも一部に固着された耐熱性粒子と、セル隔壁の表面に形成され貴金属を含む触媒層とよりなり、耐熱性粒子は触媒層の厚さより粒径が大きな粗大粒子を含むことにある。耐熱性粒子の粒径は50

～300 $\mu$ mであることが望ましい。

【0012】また本発明のもう一つの排ガス浄化用触媒の特徴は、両端が開口した複数のセルをもつハニカム構造のストレートフロー型の基材と、セル隔壁の表面に形成され貴金属を含む触媒層と、触媒層の表面の少なくとも一部に固着された粒径が50～300 $\mu$ mの耐熱性粒子と、よりなることにある。

【0013】そして本発明の排ガス浄化用触媒を製造する本発明の製造方法の特徴は、両端が開口した複数のセルをもつハニカム構造のストレートフロー型の基材のセル隔壁の少なくとも一部の表面に固定剤を塗布し固定剤層を形成する塗布工程と、セル内に耐熱性粒子を充填し固定剤層に耐熱性粒子を均一に付着させる付着工程と、セル内から余剰の耐熱性粒子を排出した後に、耐熱性粒子が付着したセル隔壁表面に酸化粉末と貴金属とからなる触媒層を形成する触媒層形成工程と、を含むことにある。

【0014】上記製造方法において、付着工程では、基材を振動させることで耐熱性粒子を均一に付着させることが望ましい。

【0015】また付着工程と触媒層形成工程の間に、固定剤層を固化して耐熱性粒子を固着する固着工程を行うことが望ましい。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明の排ガス浄化用触媒では、触媒層の厚さより粒径が大きな粗大粒子を含む耐熱性粒子が、基材のセル隔壁の少なくとも一部に固着されている。したがってセル内には粗大粒子又は表面に触媒層をもつ粗大粒子が突出しているため、セル内を流れるPMは粗大粒子に衝突して流動が妨げられ、停滞して一旦捕

捉された状態となると考えられる。そして停滞したPMは触媒層と接触する確率が高まり、貴金属によって酸化浄化されるために、高いPM浄化性能が発現される。そしてセル内に粗大粒子が突出していても、基本的にストレートフロー型であるので、DPFに比べて圧損が小さい。

【0017】したがって本発明の排ガス浄化用触媒によれば、高いPM浄化能と小さな圧損の両性能が両立する。

10 【0018】またもう一つの排ガス浄化用触媒では、触媒層の表面の少なくとも一部に、粒径が50～300 $\mu$ mの耐熱性粒子が固着されている。したがって上記と同様の作用によって高いPM浄化能と小さな圧損の両性能が両立する。

【0019】基材は、両端が開口した複数のセルをもつハニカム構造のストレートフロー型をなし、例えば排ガス浄化用触媒に用いられているコーゼライトなどの耐熱性セラミックスから形成されたモノリス基材、あるいは金属箔からなる平板と波板を交互に積層したメタル基材などを用いることができる。そのセル密度、体積などは特に制限されず、用途などに応じて選択される。

【0020】耐熱性粒子は、排ガス中で安定した耐熱性を有すればよく、アルミナ、ジルコニア、チタニア、シリカなどの無機酸化物からなるもの、窒化ケイ素、炭化ケイ素などのセラミックスからなるもの、あるいは比較的融点の高い金属からなるものを用いることができる。

【0021】この耐熱性粒子は、粒径が50～300 $\mu$ mのものを用いることが好ましい。セル隔壁に形成される触媒層の厚さにはばらつきがあり、また触媒層はセルの角部には厚く平らな部分には薄く形成される傾向にあるので、粒径を50～300 $\mu$ mとすれば触媒層の厚さより粒径が大きな粗大粒子が必ず含まれるようになる。粒径が50 $\mu$ mより小さいとPMを一旦捕捉する作用が発現されず、PM浄化能が低下する。また粒径が300 $\mu$ mを超えると、セル内に占める粗大粒子の体積が大きくなり、目詰まりによって圧損が増大してしまう。

【0022】耐熱性粒子は基材のセル隔壁又は触媒層の少なくとも一部表面に固着されている。その固着している位置は特に制限されないが、耐熱性粒子が固着されている部分ではPM浄化能は発現されるものの、触媒層の貴金属がPMに覆われるために、HC、CO、NO<sub>x</sub>などのガス状成分の浄化能が低下する。一方、耐熱性粒子が固着されていない平坦部では、PMの酸化速度はHCなどのガス成分の酸化速度より遅いために、未浄化のPMが排出されてしまう。したがって耐熱性粒子の固着位置によって、発現される特性が変化する。

【0023】例えば排ガス流の上流側に位置する上流部にのみ耐熱性粒子を固着させると、上流部でPMを浄化し、下流部ではHCなどのガス状成分を浄化することができる。また排ガス流の下流部にのみ耐熱性粒子を固着さ

せると、HCなどのガス状成分の酸化によって上流部の温度が上昇しやすいので、低温始動時の浄化性能の悪化を抑制することができ、低温域からPMを浄化することができる。さらに上流部と下流部の間の中央部に耐熱性粒子を固着させれば、入口及び出口の開口面積が大きいので、圧損の低下をより抑制することができる。

【0024】そして基材の外周部に位置するセル隔壁に耐熱性粒子を固着すれば、HCなどのガス状成分の浄化能が向上し、中心部に位置するセル隔壁に耐熱性粒子を固着すれば、中心部は温度が高いため捕捉されたPMをより効率よく浄化することができる。

【0025】耐熱性粒子の固着密度は特に制限されないが、固着密度が低いとPMが一旦捕捉される作用の発現が困難となるので固着密度は高いことが望ましく、細密的に固着されていることが望ましい。また耐熱性粒子の上にさらに耐熱性粒子が固着すると、セル内の目詰まりが生じるため好ましくない。したがって耐熱性粒子は、それぞれがセル隔壁又は触媒層に直接固着した単層状態であることが望ましい。

【0026】触媒層は、アルミナなどの多孔質担体と、多孔質担体に担持された貴金属とから構成される。多孔質担体としては、アルミナ、チタニア、ジルコニア、セリア、シリカなどの酸化物あるいはこれらから選ばれる複合酸化物を用いることができる。また貴金属としては、Pt、Rh、Pd、Irなどから選択して用いることができるが、酸化活性が高いPtを少なくとも用いることが望ましい。

【0027】触媒層における貴金属の担持量は、0.5～5重量%の範囲が好ましい。担持量が0.5重量%より少ないとPM浄化能の発現が困難となり、5重量%より多く担持すると担持密度の増大によって貴金属に粒成長が生じる恐れがある。

【0028】触媒層は少なくともセル隔壁の表面に形成されていればよいが、耐熱性粒子の表面にも形成されていることが好ましい。これにより一旦捕捉されたPMと貴金属との接触確率がさらに向上し、PM浄化能が向上する。この場合、耐熱性粒子が存在する位置における突出高さが50～300 $\mu$ mとなるようにすることが好ましい。また、耐熱性粒子の表面に触媒層が形成されていない場合には、耐熱性粒子に貴金属を担持することで同様の効果が発現される。

【0029】触媒層の厚さは、セルの開口面積によっても異なり、また厚くするほど浄化活性は向上するが、一般に10～200 $\mu$ mの範囲とすることが好ましい。10 $\mu$ mより薄いと貴金属の担持密度が高くなるために粒成長によって活性が低下する恐れがあり、200 $\mu$ mより厚くすると、基材に固着された耐熱性粒子の突出高さが相対的に低下してPMを一旦捕捉する作用の発現が困難となるばかりか、圧損も増大してしまう。

【0030】なお圧損の増大を抑制する観点から、耐熱

性粒子及び触媒層を形成した後のセルの開口面積が、元のセルの開口面積の30%以上であることが望ましい。

【0031】上記した本発明のPM浄化用触媒を製造する本発明の製造方法では、先ず塗布工程において、ストレートフロー型の基材のセル隔壁の少なくとも一部の表面に固定剤を塗布し固定剤層を形成する。固定剤としては、後述の触媒層形成工程における焼成まで耐熱性粒子を固定できればよく、一時的に固定できるもの、あるいは持続的に固定できるもののどちらも使用できる。一時的に固定できる固定剤としては、ポリビニルアルコールなどの各種有機接着剤、各種粘着剤などを用いることができる。また持続的に固定できる固定剤としては、アルミナゾル、ジルコニアゾルなどのセラミックスゾル、あるいは無機接着剤を用いることができる。

【0032】固定剤を塗布するには、固定剤の溶液中に基材を浸漬し、エアブロー又は吸引によって余分な溶液を除去する方法によって行うことができる。このようにすれば、溶液の濃度調整によって形成される固定剤層の厚さを制御することができ、都合がよい。

【0033】次の付着工程では、セル内に耐熱性粒子を充填し固定剤層に耐熱性粒子を均一に付着させる。均一に付着させるためには、充填途中にあるいは充填後に基材を振動させることが好ましい。これによりセル壁面に耐熱性粒子を細密的に付着させることができる。振動させるには、基材を上下又は左右に振動させる方法、あるいは基材を回転又は揺動させて振動させる方法で行うことができる。

【0034】触媒層形成工程では、耐熱性粒子が付着したセル隔壁表面に酸化物粉末と貴金属とからなる触媒層が形成される。触媒層の形成は、アルミナなどの多孔質担体の粉末をバインダと共にスラリーとし、それをウォッシュコートして焼成後に貴金属を担持すればよい。あるいは多孔質担体の粉末に貴金属を予め担持した触媒粉末をウォッシュコートした後に焼成してもよい。貴金属の担持は、吸着担持法、含浸担持法など公知の方法を採用することができる。

【0035】なおウォッシュコート時に、耐熱性粒子が付着している状態を維持していれば、その時点で耐熱性粒子がセル隔壁に固着していなくても、触媒層形成工程における焼成時に固着させることができる。例えば固定剤が有機質であれば、焼成時に焼失するとともに、耐熱性粒子を触媒層で覆うことで固着させることができる。また固定剤がアルミナゾルなどであり、その粘着性によって耐熱性粒子が付着している場合は、触媒層形成工程における焼成時にアルミナゾルがアルミナとなることによって耐熱性粒子を固着させることができる。しかし固着強度が弱くなったり、ウォッシュコート時にアルミナゾルが溶出する場合もあるので、付着工程と触媒層形成工程の間に固定剤層を固化して耐熱性粒子を固着する固着工程を行うことが望ましい。

【0036】触媒層の表面に耐熱性粒子を固着させるには、スラリーをウォッシュコートした後に耐熱性粒子をウェットコート層に付着させ、その後に乾燥・焼成することで行うことができる。貴金属の担持は、耐熱性粒子の付着の前後どちらでもよいが、耐熱性粒子を付着後に焼成されたコート層に担持するのが好ましい。このようにすれば耐熱性粒子の表面にも貴金属を担持することができ、PMの浄化活性がさらに向上する。

【0037】

【実施例】以下、実施例及び比較例により本発明を具体的に説明する。

【0038】（実施例1）図1に本実施例の排ガス浄化用触媒の拡大断面図を示す。この排ガス浄化用触媒は、コーディエライトからなるハニカム状の基材1と、基材1のセル隔壁10の表面に固着したアルミナ粒子2と、セル隔壁10及びアルミナ粒子2の表面に形成された触媒層3とから構成されている。以下、この排ガス浄化用触媒の製造方法を説明して構成の詳細な説明に代える。

【0039】先ずコーディエライト製の円柱形状の基材1（直径100mm、長さ100mm、セル密度400/in<sup>2</sup>）を用意した。この基材1には、両端が開口した複数のセル11が形成されている。

【0040】この基材1を、5重量%の濃度のアルミナゾル水溶液に浸漬し、引き上げて余分な溶液を吸引除去した。これによりアルミナゾル層がセル隔壁10の表面全体に形成され、その塗布量は基材1の1リットルあたり20gである。

【0041】続いて平均粒子径100 $\mu$ mのアルミナ粒子よりなる粉末を用意し、セル11内に充填した。そして基材1を各種方向に動かして振動させ、セル11内にアルミナ粉末を均一に充填した。その後、アルミナゾル層に付着していないアルミナ粒子をセル11から排出し、アルミナ粒子が付着した基材1を500℃で60分間加熱してアルミナゾル層を固化させアルミナ粒子2をセル隔壁10の表面に均一に固着させた。

【0042】その後、平均粒径5 $\mu$ mのアルミナ粉末50重量部と、アルミナゾル（固形分5重量%）を2重量部と、水50重量部とからなるスラリーを調製し、アルミナ粒子2が固着された基材1を浸漬後引き上げて余分なスラリーを吸引除去し、120℃で120分間乾燥後500℃で120分間焼成してセル隔壁10表面にアルミナコート層を形成した。続いて所定濃度のジニトロジアンミン白金水溶液の所定量をアルミナコート層に含浸させ、120℃で120分間乾燥後500℃で120分間焼成して、アルミナコート層にPtを担持した触媒層3を形成した。触媒層3は基材1の1リットルあたり100g形成され、Ptは基材1の1リットルあたり1.5g担持されている。

【0043】（実施例2）図2に示すように、基材1の排ガス流れ方向の上流側半分にアルミナ粒子2を固着したこと以外は実施例1と同様にして、実施例2の排ガス

浄化用触媒を調製した。上流側半分にアルミナ粒子2を固着するには、基材1の上流側半分部のみアルミナゾル水溶液に浸漬し、その後実施例1と同様に行えばよい。

【0044】（実施例3）基材1の排ガス流れ方向の下流側半分にアルミナ粒子2を固着したこと以外は実施例1と同様にして、実施例3の排ガス浄化用触媒を調製した。下流側半分にアルミナ粒子2を固着するには、基材1の下流側半分部のみアルミナゾル水溶液に浸漬し、その後実施例1と同様に行えばよい。

【0045】（実施例4）図3に示すように、基材1の排ガス流れ方向の上流側端面から25cmの位置から75cmの位置まで、つまり中央部の長さ50cmの部分のみにアルミナ粒子2を固着したこと以外は実施例1と同様にして、実施例4の排ガス浄化用触媒を調製した。このようにアルミナ粒子2を中央部に固着する場合は、基材1全体をアルミナゾル水溶液に浸漬した後に、上・下流部25mmを水で洗浄してゾル層を除去し、その後実施例1と同様に行えばよい。

【0046】（実施例5）図4に示すように、基材1の軸中心から径方向70mm以上の外周部にのみアルミナ粒子2を固着したこと以外は実施例1と同様にして、実施例5の排ガス浄化用触媒を調製した。外周部のみにアルミナ粒子2を固着するには、マスキングテープを直径70mmの円形にカットしたものを用い、基材1の両端面の中央部に貼付けた後にアルミナゾル水溶液を含浸させ、その後実施例1と同様に行えばよい。

【0047】（実施例6）図5に示すように、基材1の軸中心から径方向70mm以内の中心部にアルミナ粒子2を固着したこと以外は実施例1と同様にして、実施例6の排ガス浄化用触媒を調製した。マスキングは実施例5と同様にして行った。

【0048】（比較例1）アルミナゾルの塗布工程とアルミナ粒子の付着工程を行わず、触媒層3のみを形成したこと以外は実施例1と同様にして、比較例1の排ガス浄化用触媒を調製した。

【0049】（比較例2）セル隔壁10の気孔率が50%であること以外は実施例1と同様の基材1の両端を交互にそれぞれ市松状にコーディエライト粉末で目詰めして栓を形成し、DPFを調製した。そしてこのDPFを用い、アルミナゾルの塗布工程とアルミナ粒子の付着工程を行わず、触媒層3のみを形成したこと以外は実施例1と同様にして、比較例2の排ガス浄化用触媒を調製した。

【0050】（比較例3）平均粒子径100 $\mu$ mのアルミナ粒子からなる粉末20重量部と、平均粒径5 $\mu$ mのアルミナ粉末30重量部と、アルミナゾル（固形分5重量%）5重量部と、水50重量部とからなるスラリーを調製し、実施例1と同様の基材1を浸漬後引き上げて余分なスラリーを吸引除去し、120℃で120分間乾燥後500℃で120分間焼成してセル隔壁10表面にアルミナ層を形成し

た。そして実施例 1 と同様にしてアルミナ層に Pt を担持し、比較例 3 の排ガス浄化用触媒を調製した。

【0051】この比較例 3 の触媒では、平均粒子径 100  $\mu\text{m}$  のアルミナ粒子は触媒層 3 を介してセル隔壁 10 に固着された状態となっているが、スラリー中での沈殿などによって不均一な分布となっている。さらに吸引除去の際に排出されたアルミナ粒子も多い。

【0052】＜試験・評価＞上記した各触媒を触媒コンバータにそれぞれ配置し、エンジンベンチにて 2 L 直噴\*

\* ディーゼルエンジンの排気系にそれぞれ取り付けた。そしてそれぞれ 1500rpm $\times$ 30Nm で運転し、始動時から 120 分間の PM 浄化率と、始動時から 120 分後の圧損を測定した。PM 浄化率は、触媒前後の PM 濃度を測定して算出した。また圧損は触媒コンバータ前後の排ガスの圧力差を測定した。結果を表 1 に示す。

【0053】

【表 1】

	基材の形状	粗大粒子		PM 浄化率 (%)	圧損 (kPa)
		固着方法	位置		
実施例 1	ストレート	基材に固着	全体	80	2.5
実施例 2	ストレート	基材に固着	上流側	65	1.5
実施例 3	ストレート	基材に固着	下流側	60	1.3
実施例 4	ストレート	基材に固着	中央部	60	1.0
実施例 5	ストレート	基材に固着	外周部	60	1.2
実施例 6	ストレート	基材に固着	中心部	70	1.6
比較例 1	ストレート	粗大粒子無し		20	0.8
比較例 2	ウエーブ	粗大粒子無し		50	8.0
比較例 3	ストレート	スラリーに混合	全体	35	3.0

【0054】表 1 より、各実施例の触媒は各比較例の触媒に比べて PM 浄化率が高く、PM 浄化性能に優れていることが明らかである。一方、比較例 1 の触媒では、粗大粒子が固着されていないために圧損は小さいものの、PM 浄化率が低い。また比較例 2 の触媒では、PM 浄化率はある程度高いものの、DPF 構造であるために圧損が大きい。そして比較例 3 の触媒では、粗大粒子はある程度固着されているものの、その分布が不均一であり複層に固着されている部分も存在するために目詰まりが生じて圧損が大きく、PM 浄化率も低くなっている。

【0055】

【発明の効果】すなわち本発明の排ガス浄化用触媒によれば、HC、CO、NO<sub>x</sub> などのガス状成分のみならず PM の浄化性能にも優れ、しかも圧損が小さい。そして本発明の製造方法によれば、このように優れた特性をもつ排ガス浄化用触媒を容易にしかも安定して製造することができ

20 ※ きる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の一実施例の排ガス浄化用触媒の要部拡大断面図である。

【図 2】本発明の第 2 の実施例の排ガス浄化用触媒の模式的断面図である。

【図 3】本発明の第 4 の実施例の排ガス浄化用触媒の模式的断面図である。

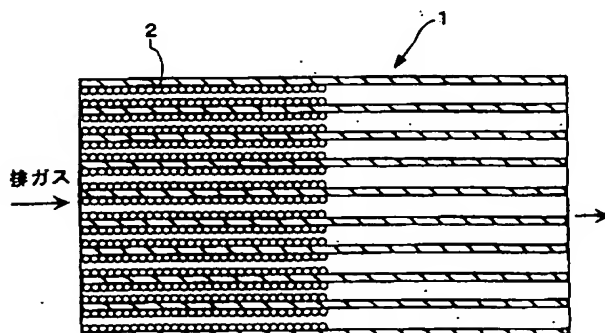
【図 4】本発明の第 5 の実施例の排ガス浄化用触媒の正面図である。

30 【図 5】本発明の第 6 の実施例の排ガス浄化用触媒の正面図である。

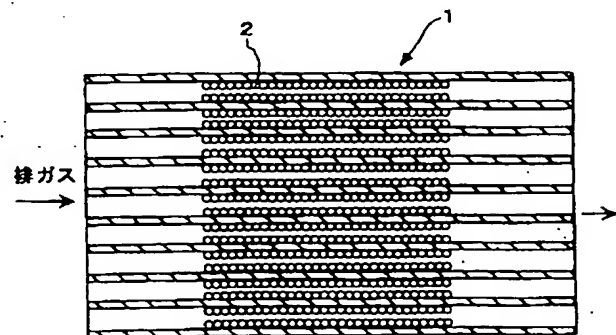
【符号の説明】

1：基材                      2：アルミナ粒子（耐熱性粒子）  
3：触媒層  
10：セル隔壁              11：セル

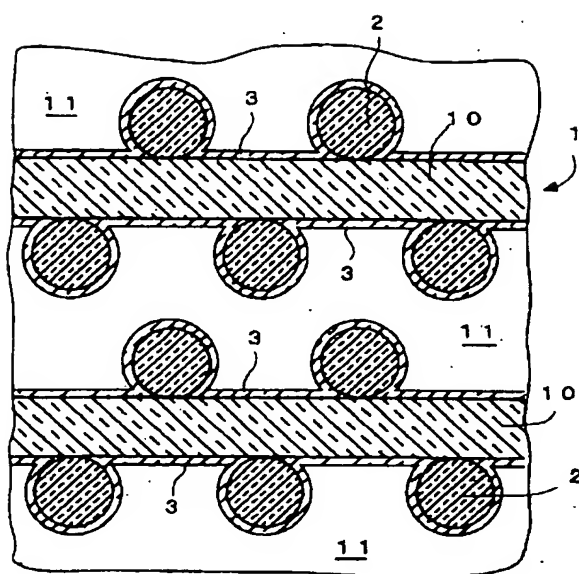
【図 2】



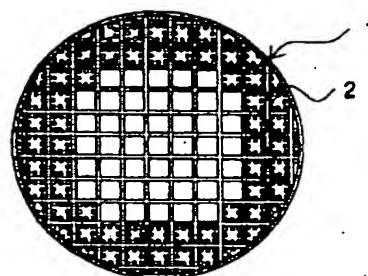
【図 3】



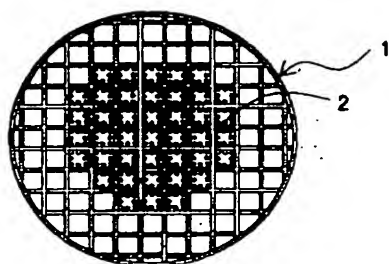
【図1】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

F 0 1 N 3/10

識別記号

F I

B 0 1 D 53/36

ターマコト(参考)

Z A B

1 0 4 B

F ターム(参考) 3C091 AA18 AB02 BA13 BA15 GB01X  
GB05W GB06W GB07W GB10X  
GB17X  
4D048 AA06 AA13 AA14 AA18 AB01  
AB05 BA03X BA06Y BA07Y  
BA08Y BA10Y BA30X BA39Y  
BA41X BB02 BB16 BB17  
4G069 AA03 BA01A BA01B BA02A  
BA04A BA05A BA13A BA13B  
BA17 BB02A BB02B BB11A  
BB15A BC75A BC75B BD05A  
CA02 CA03 CA07 CA09 CA18  
EA19 EA27 EB12Y EB14Y  
EC28 EC29 ED06 FA03 FB14  
FB15 FB19 FB20



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-326162

(43)Date of publication of application : 18.11.2003

(51)Int.Cl.

B01J 23/42

B01D 53/86

B01D 53/94

B01J 35/04

B01J 37/02

F01N 3/10

(21)Application number : 2002-132639

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 08.05.2002

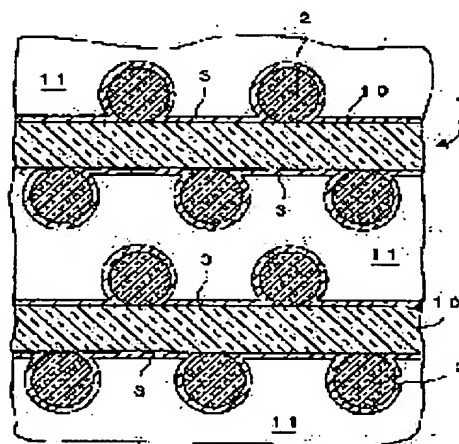
(72)Inventor : ARAKAWA KENJI

(54) CATALYST FOR PURIFYING EXHAUST GAS AND ITS MANUFACTURING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To manufacture a catalyst which can reduce pressure loss and efficiently clean particulate matter (PM).

SOLUTION: Thermostable particles 2 comprising coarse particles having a particle diameter larger than the thickness of a catalyst layer 3 is fixed to at least a part of the cell partition wall 10 of a straight flow type substrate with a honeycomb structure having a plurality of cells whose both ends are opened, and at the same time the catalyst layer 3 containing a noble metal is formed on the surface of the cell partition wall 10. The PM flowing through the inside of each cell 11 collides with the coarse particles to be prevented from flowing and to be stagnated, which causes a state where the PM is once caught. The stagnation increases the probability that the PM will contact with the catalyst layer 3, and the PM is oxidized and cleaned by the noble metal.



\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1]A catalyst for emission gas purification, wherein it consists of a catalyst bed characterized by comprising the following and these heat-resistant particles contain a coarse particle with bigger particle diameter than thickness of this catalyst bed.

A straight flow type substrate of honeycomb structure with two or more cells in which both ends carried out the opening.

Heat-resistant particles to which cell partitions of this substrate adhered in part at least. It is formed in the surface of these cell partitions, and is the precious metals.

[Claim 2]The catalyst for emission gas purification according to claim 1 whose particle diameter of said heat-resistant particle is 50 to 300 micrometer.

[Claim 3]A catalyst for emission gas purification becoming a straight flow type substrate of honeycomb structure in which both ends have two or more cells which carried out the opening, a catalyst bed which is formed in the surface of these cell partitions and contains the precious metals, and the heat-resistant particles whose particle diameter to which the surface of this catalyst bed adhered in part at least is 50 to 300 micrometer more.

[Claim 4]A manufacturing method of a catalyst for emission gas purification characterized by comprising the following.

An application process which applies fixatives to at least some surfaces of cell partitions of a straight flow type substrate of honeycomb structure in which both ends have two or more cells which carried out the opening, and forms a fixatives layer in them.

A catalyst bed formation process which forms a catalyst bed which consists of oxide powder and the precious metals in an adhesion step which is filled up with heat-resistant particles in this cell, and makes these heat-resistant particles adhere to this fixatives layer uniformly, and this cell-partitions surface to which this heat-resistant particle adhered after discharging this

excessive heat-resistant particle from the inside of this cell.

[Claim 5]A manufacturing method of the catalyst for emission gas purification according to claim 4 to which said heat-resistant particle is made to adhere uniformly by vibrating said substrate in said adhesion step.

[Claim 6]A manufacturing method of the catalyst for emission gas purification according to claim 4 which performs a fixing process which solidifies said fixatives layer and adheres said heat-resistant particle between said adhesion step and said catalyst bed formation process.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]While this invention purifies gaseous components contained in the exhaust gas from a diesel power plant etc., such as HC (hydrocarbon), CO (carbon monoxide), and NO<sub>x</sub> (nitrogen oxides), It is related with straight flow type the catalyst for emission gas purification and manufacturing method of honeycomb structure with two or more cells to which both ends carried out the opening of the PM (Particulate Matter) to the catalyst for emission gas purification which can carry out oxidation purification efficiently in detail about the manufacturing method.

[0002]

[Description of the Prior Art]About the gasoline engine, the detrimental constituent in exhaust gas is decreasing certainly by severe regulation of exhaust gas emission, and progress of the art in which it can be coped with. However, about the diesel power plant, progress of art is also behind also in regulation from the unique situation that a detrimental constituent is discharged as PM, compared with the gasoline engine.

[0003]As a diesel-particulate filter for diesel power plants currently developed by the present, it roughly divides and the trap type diesel-particulate filter and the diesel-particulate filter of the open type are known. Among these, as a trap type diesel-particulate filter, sealing type DPF made from ceramics, such as cordierite, is known. this DPF -- for example -- . Two or more cells of a ceramic honeycomb structured body have the inflow side cell to which the weather strip of the exhaust gas downstream end was carried out, the outflow side cell to which the inflow side cell was adjoined and the weather strip of the exhaust gas upstream end was carried out, and two or more cells, \*\* and others, as indicated to SAE810114 etc.

It is a what is called wall flow type thing which controls discharge by filtering exhaust gas by the fine pores of cell partitions, and catching PM to cell partitions.

[0004]On the other hand, like the catalyst for emission gas purification which purifies the exhaust gas from a gasoline engine, both ends are the straight flow types of honeycomb structure with two or more cells which carried out the opening, and the diesel-particulate filter of an open type purifies PM in contact with the catalyst bed by which the coat was carried out to cell partitions.

[0005]However, since a pressure loss goes up by deposition of PM, it is necessary to remove periodically PM deposited by a certain means, and to reproduce DPF in DPF. Then, reproducing DPF by heating with a burner, an electric heater, etc., when a pressure loss goes up conventionally, or burning PM which supplied and deposited hot exhaust gas is performed. However, in this case, the temperature at the time of combustion rises, so that there is much alimentation of PM, and DPF may carry out an erosion by it.

[0006]So, in recent years, a coated layer is formed in the cell partitions of DPF from alumina etc., and the continuously regenerating DPF with the catalyst bed which supported the platinum group precious metals etc. to the coated layer is developed. Since PM caught in the fine pores of cell partitions carries out oxidation combustion by the catalytic activity of the precious metals according to this continuously regenerating DPF, DPF is renewable by making it burn simultaneously with prehension succeeding prehension. And since it can burn while catalytic activity has few producing at low temperature comparatively, and amounts of prehension, it has the advantage that the heat stress which acts on DPF is small, and breakage is prevented.

[0007]That is, in the straight flow type catalyst for PM purification, although a pressure loss is low, there is a problem that there are many amounts of PM discharged without being purified. On the other hand, in the wall flow type catalyst for PM purification, since it is the structure of filtering PM when exhaust gas passes cell partitions, there is a fault that a pressure loss is large compared with the straight flow type catalyst for PM purification.

[0008]In JP,2002-35583,A, the exhaust gas purifying system which has arranged the combustion catalyst device which supported the precious metals for specific surface area greatly by making the surface into uneven shape into the concavo-convex portion of *Perilla frutescens* (L.) Britton var. *crispa* (Thunb.) Decne. to the upstream of DPF is indicated. By having such composition, the combustion catalyst device of the upstream can purify gaseous components, such as unburnt fuel and HC, and PM can be caught by DPF of the downstream.

[0009]However, since the granularity of uneven shape is about at most 1 micrometer even if it is a device of the indication to JP,2002-35583,A, with the combustion catalyst device of the upstream, it is difficult to catch and purify PM and DPF becomes indispensable at the downstream. Therefore, since DPF is made indispensable, the problem that a pressure loss is large is unsolvable.

[0010]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]This invention is made in view of such a situation, and it aims at considering it as the catalyst which can purify PM efficiently while making a pressure loss small.

[0011]

[Means for Solving the Problem]The feature of a catalyst for emission gas purification of this invention which solves an aforementioned problem, It consists of heat-resistant particles to which a straight flow type substrate of honeycomb structure with two or more cells in which both ends carried out the opening, and cell partitions of a substrate adhered in part at least, and a catalyst bed which is formed in the surface of cell partitions and contains the precious metals, and there are heat-resistant particles in a coarse particle with bigger particle diameter than thickness of a catalyst bed being included. As for particle diameter of heat-resistant particles, it is desirable that it is 50 to 300 micrometer.

[0012]The feature of another catalyst for emission gas purification of this invention, There are a straight flow type substrate of honeycomb structure in which both ends have two or more cells which carried out the opening, a catalyst bed which is formed in the surface of cell partitions and contains the precious metals, and particle diameter to which the surface of a catalyst bed adhered in part at least in becoming the heat-resistant particles which are 50 to 300 micrometer more.

[0013]And the feature of a manufacturing method of this invention of manufacturing a catalyst for emission gas purification of this invention, An application process which applies fixatives to at least some surfaces of cell partitions of a straight flow type substrate of honeycomb structure in which both ends have two or more cells which carried out the opening, and forms a fixatives layer in them, It is in a catalyst bed formation process which forms a catalyst bed which consists of oxide powder and the precious metals in an adhesion step which is filled up with heat-resistant particles in a cell, and makes heat-resistant particles adhere to a fixatives layer uniformly, and the cell-partitions surface to which heat-resistant particles adhered after discharging excessive heat-resistant particles from the inside of a cell being included.

[0014]In the above-mentioned manufacturing method, it is desirable to make heat-resistant particles adhere uniformly by vibrating a substrate in an adhesion step.

[0015]It is desirable to perform a fixing process which solidifies a fixatives layer and adheres heat-resistant particles between an adhesion step and a catalyst bed formation process.

[0016]

[Embodiment of the Invention]In the catalyst for emission gas purification of this invention, the cell partitions of the substrate have adhered [ the heat-resistant particles containing a coarse particle with bigger particle diameter than the thickness of a catalyst bed ] in part at least. Therefore, since the coarse particle which has a catalyst bed in a coarse particle or the surface

has projected in the cell, it is thought that PM which flows through the inside of a cell will be in the state where collided with the coarse particle and a flow was barred, and stagnated and it was once caught. And since the probability of contacting a catalyst bed increases and oxidation purification of the stagnant PM is carried out with the precious metals, high PM purification performance is revealed. And since it is a straight flow type fundamentally even if the coarse particle has projected in the cell, compared with DPF, a pressure loss is small. [0017]Therefore, according to the catalyst for emission gas purification of this invention, high PM decontamination capacity and both the performances of a small pressure loss are compatible.

[0018]In another catalyst for emission gas purification, the heat-resistant particles of the surface of a catalyst bed whose particle diameter is 50 to 300 micrometer in part at least have adhered. Therefore, high PM decontamination capacity and both the performances of a small pressure loss are compatible by the same operation as the above.

[0019]A substrate forms the straight flow type of honeycomb structure with two or more cells in which both ends carried out the opening, For example, the monolith substrate formed from heat-resistant ceramics, such as cordierite used for the catalyst for emission gas purification, or the metal substrate which laminated by turns the plate which consists of metallic foils, and the corrugated panel can be used. The cell density, volume in particular, etc. are not restricted, but are chosen according to a use etc.

[0020]Heat-resistant particles should just have the heat resistance stable in exhaust gas, and the thing which consists of ceramics, such as what consists of inorganic oxides, such as alumina, zirconia, a titania, and silica, silicon nitride, and silicon carbide, or the thing which consists of metal with the comparatively high melting point can be used for them.

[0021]As for this heat-resistant particle, it is preferred that particle diameter uses what is 50 to 300 micrometer. Since there is dispersion in the thickness of the catalyst bed formed in cell partitions and a catalyst bed is in the tendency thinly formed in a thick even portion at the corner of a cell, if particle diameter is set to 50 to 300 micrometer, a coarse particle with bigger particle diameter than the thickness of a catalyst bed certainly comes to be contained. If particle diameter is smaller than 50 micrometers, the operation which once catches PM will not be revealed but PM decontamination capacity will fall. Particle diameter. If it exceeds 300 micrometers, the volume of the coarse particle occupied in a cell will become large, and a pressure loss will increase by blinding.

[0022]Even if [ a part of ] heat-resistant particles have few cell partitions of a substrate, or catalyst beds, they have adhered to the surface. Although the position in particular that has adhered is not restricted, although PM decontamination capacity is revealed, since the precious metals of a catalyst bed are covered with PM, in the portion to which heat-resistant particles have adhered, the decontamination capacity of gaseous components, such as HC,

CO, and NO<sub>x</sub>, falls. On the other hand, in the flat part to which heat-resistant particles have not adhered, since the oxidation rate of PM is slower than the oxidation rate of gas constituents, such as HC, unpurified PM will be discharged. Therefore, the characteristic revealed by the fixing position of heat-resistant particles changes.

[0023]For example, if heat-resistant particles are made to adhere only to the upstream part located in the upstream of emission, PM can be purified by an upstream part and gaseous components, such as HC, can be purified in a downstream. Since the temperature of an upstream part will rise easily by oxidation of gaseous components, such as HC, if heat-resistant particles are made to adhere only to the downstream of emission, aggravation of the purification performance at the time of low temperature starting can be controlled, and PM can be purified from a low temperature region. Since the effective area product of an entrance and an exit is large if heat-resistant particles are furthermore stuck to the center section between an upstream part and a downstream, the fall of a pressure loss can be controlled more.

[0024]And if heat-resistant particles are adhered to the cell partitions located in the peripheral part of a substrate, the decontamination capacity of gaseous components, such as HC, will improve, and if heat-resistant particles are adhered to the cell partitions located in the central part, the central part can purify more efficiently PM caught since temperature was high.

[0025]Although the fastening density in particular of heat-resistant particles is not restricted, since being revealed of PM of the operation once caught will become difficult if fastening density is low, the high thing of fastening density is desirable, and having adhered in minute is desirable. If heat-resistant particles adhere further on heat-resistant particles, since the blinding in a cell arises, it is not desirable. Therefore, as for heat-resistant particles, it is desirable for each to be in the monolayer state which adhered to cell partitions or a catalyst bed directly.

[0026]A catalyst bed comprises porous carriers, such as alumina, and the precious metals supported by the porous carrier. As a porous carrier, the multiple oxide chosen from oxides, such as alumina, a titania, zirconia, Seria, and silica, or these can be used. Although it can choose from Pt, Rh, Pd, Ir, etc. and can use as the precious metals, it is desirable to use Pt with high oxidation activity at least.

[0027]The holding amount of the precious metals in a catalyst bed and 0.5 to 5% of the weight of the range are preferred. A holding amount. If less than 0.5 % of the weight, the manifestation of PM decontamination capacity will become difficult, and when it supports mostly from 5 % of the weight, there is a possibility that grain growth may arise in the precious metals according to increase of carrying density.

[0028]Although the catalyst bed should just be formed on the surface of cell partitions at least, being formed also in the surface of heat-resistant particles is preferred. The contact probability of PM and the precious metals which were once caught by this improves further, and PM



decontamination capacity improves. In this case, it is preferred to make it the projection height in the position which exists heat-resistant particles serve as 50 to 300 micrometer. When the catalyst bed is not formed in the surface of heat-resistant particles, the same effect is revealed by supporting the precious metals to heat-resistant particles.

[0029]Purification activity improves so that the thickness of a catalyst bed changes also with effective area products of a cell and it thickens, but it is preferred to consider it as the range of ten to 200 micrometer generally. since the carrying density of the precious metals will become high if thinner than 10 micrometers, there is a possibility that activity may fall with grain growth -- if it is made thicker than 200 micrometer, the manifestation of the operation which the projection height of the heat-resistant particles which adhered to the substrate falls relatively, and once catches PM not only becoming difficult but a pressure loss will increase.

[0030]It is desirable for the effective area products of the cell after forming heat-resistant particles and a catalyst bed from a viewpoint of controlling increase of a pressure loss to be not less than 30% of effective area products of the original cell.

[0031]In the manufacturing method of this invention which manufactures the catalyst for PM purification of above-mentioned this invention, first, in an application process, fixatives are applied to at least some surfaces of the cell partitions of a straight flow type substrate, and a fixatives layer is formed. Both can be used although it is fixable to the thing which just fixes heat-resistant particles and can be temporarily fixed to the calcination in the below-mentioned catalyst bed formation process as fixatives, or a self-sustaining target. As temporarily fixable fixatives, various organic adhesives, such as polyvinyl alcohol, various binders, etc. can be used. moreover -- as continuously fixable fixatives -- alumina sol and zirconia -- ceramics, such as sol, -- sol or inorganic adhesive can be used.

[0032]In order to apply fixatives, a substrate can be immersed into the solution of fixatives and it can carry out by the way an air blow or suction removes an excessive solution. If it does in this way, the fixatives layer thickness formed of the concentration adjustment of a solution can be controlled, and it is convenient.

[0033]Heat-resistant particles are filled up with the following adhesion step in a cell, and heat-resistant particles are made to adhere to a fixatives layer uniformly in it. in order to make it adhere uniformly -- the restoration middle -- or it is preferred to vibrate a substrate after restoration. Thereby, heat-resistant particles can be made to adhere to a cell wall side in minute. In order to make it vibrate, it can carry out by the method of vibrating a substrate to the upper and lower sides or right and left, or the method of making a substrate rotate or rock and vibrating it.

[0034]In a catalyst bed formation process, the catalyst bed which consists of oxide powder and the precious metals is formed in the cell-partitions surface to which heat-resistant particles adhered. Formation of a catalyst bed makes the powder of porous carriers, such as alumina, a

slurry with a binder, carries out the wash coat of it, and should just support the precious metals after calcination. Or it may calcinate, after carrying out the wash coat of the catalyst powder which supported the precious metals beforehand to the powder of a porous carrier. The support of the precious metals can adopt publicly known methods, such as the adsorption supporting method and the impregnating supporting method.

[0035] Even if heat-resistant particles have not adhered to cell partitions at the time, it can be made to adhere at the time of the calcination in a catalyst bed formation process, if the state where heat-resistant particles have adhered is maintained at the time of a wash coat. For example, if fixatives are quality of organicity, while being burned down at the time of calcination, heat-resistant particles can be made to adhere by covering by a catalyst bed. Fixatives are alumina sol etc., and when heat-resistant particles have adhered by the adhesiveness, heat-resistant particles can be made to adhere, when alumina sol serves as alumina at the time of the calcination in a catalyst bed formation process. However, since fixing strength may become weak or alumina sol may be eluted at the time of a wash coat, it is desirable to perform the fixing process which solidifies a fixatives layer and adheres heat-resistant particles between an adhesion step and a catalyst bed formation process.

[0036] In order to make heat-resistant particles adhere on the surface of a catalyst bed, after carrying out the wash coat of the slurry, it can carry out by making heat-resistant particles adhere to a wet coated layer, and drying and calcinating them after that. Although whichever may be sufficient as support of the precious metals before and after adhesion of heat-resistant particles, it is preferred to support heat-resistant particles to the coated layer calcinated after adhering. If it does in this way, the precious metals can be supported also on the surface of heat-resistant particles, and the purification activity of PM will improve further.

[0037]

[Example] Hereafter, an example and a comparative example explain this invention concretely.

[0038] (Example 1) The expanded sectional view of the catalyst for emission gas purification of this example is shown in drawing 1. This catalyst for emission gas purification comprises the alumina particle 2 which adhered to the surface of the substrate 1 of the honeycomb shape which consists of cordierites, and the cell partitions 10 of the substrate 1, and the catalyst bed 3 formed in the surface of the cell partitions 10 and the alumina particle 2. Hereafter, the manufacturing method of this catalyst for emission gas purification is explained, and it replaces with detailed explanation of composition.

[0039] The substrate 1 (diameter mm [ 100 ], length mm [ 100 ], cell density 400-/in<sup>2</sup>) of the cylindrical shape made from cordierite was prepared first. Two or more cells 11 in which both ends carried out the opening are formed in this substrate 1.

[0040] This substrate 1 was immersed in the alumina sol solution of 5% of the weight of concentration, was pulled up, and suction removal of the excessive solution was carried out.

An alumina sol layer is formed in the whole surface of the cell partitions 10 by this, and the coverage is 20g per l. of the substrate 1.

[0041]Then, mean particle diameter The powder which consists of a 100-micrometer alumina particle was prepared, and it was filled up in the cell 11. And the substrate 1 is moved in the direction of several kinds, and was vibrated, and it was uniformly filled up with alumina powder in the cell 11. Then, the alumina particle which has not adhered to an alumina sol layer was discharged from the cell 11, one was heated for 60 minutes with 500 °C of substrates to which the alumina particle adhered, the alumina sol layer was solidified, and the alumina particle 2 was uniformly stuck to the surface of the cell partitions 10.

[0042]Alumina sol (5 % of the weight of solid content) with alumina powder 50 weight section with a mean particle diameter of 5 micrometers Then, the amount part of duplexs, the slurry which consists of water 50 weight section is prepared, it pulls up after immersing the substrate 1 with which the alumina particle 2 adhered, and suction removal of the excessive slurry is carried out -- it calcinated for 120 minutes at 500 °C after desiccation for 120 minutes by 120 °C, and the alumina coated layer was formed in the cell-partitions 10 surface. then, an alumina coated layer is impregnated with the specified quantity of the dinitrodiammine platinum solution of prescribed concentration -- 120 °C -- after [ ] the desiccation during 120 minutes -- it calcinated for 120 minutes at 500 °C, and the catalyst bed 3 which supported Pt to the alumina coated layer was formed. As for the catalyst bed 3, 100g of substrates 1 are formed per l., and, as for Pt, 1.5g of substrates 1 are supported per l.

[0043](Example 2) As shown in drawing 2, the catalyst for emission gas purification of Example 2 was prepared like Example 1 except having adhered the alumina particle 2 to the upstream half of the exhaust gas flow direction of the substrate 1. What is necessary is to immerse only the upstream half part of the substrate 1 in alumina sol solution, and to perform it like Example 1 after that, in order to adhere the alumina particle 2 to an upstream half.

[0044](Example 3) The catalyst for emission gas purification of Example 3 was prepared like Example 1 except having adhered the alumina particle 2 to the downstream half of the exhaust gas flow direction of the substrate 1. What is necessary is to immerse only the downstream half part of the substrate 1 in alumina sol solution, and to perform it like Example 1 after that, in order to adhere the alumina particle 2 to a downstream half.

[0045](Example 4) As shown in drawing 3, the catalyst for emission gas purification of Example 4 was prepared like Example 1 except having adhered the alumina particle 2 only to the portion with a length [ from a 25-cm position to / from the upstream end face of the exhaust gas flow direction of the substrate 1 / a 75-cm position (i.e., a center section) ] of 50 cm. thus -- washing 25 mm of the upper and downstreams with water, after the substrate 1 whole is immersed in alumina sol solution, when adhering the alumina particle 2 to a center section -- sol -- what is necessary is to remove a layer and just to carry out like Example 1 after that

[0046](Example 5) As shown in drawing 4, the catalyst for emission gas purification of Example 5 was prepared like Example 1 from the shaft center of the substrate 1 except having adhered the alumina particle 2 only to the peripheral part of not less than 70 mm of diameter directions. What is necessary is to impregnate with alumina sol solution, after sticking a masking tape on the center section of the both-ends side of the substrate 1 using the thing 70 mm in diameter cut circularly, and just to carry out like Example 1 after that, in order to adhere the alumina particle 2 only to a peripheral part.

[0047](Example 6) As shown in drawing 5, the catalyst for emission gas purification of Example 6 was prepared like Example 1 from the shaft center of the substrate 1 except having adhered the alumina particle 2 to the central part of less than 70 mm of diameter directions. Masking was performed like Example 5.

[0048](Comparative example 1) The application process of alumina sol and the adhesion step of the alumina particle were not performed, but the catalyst for emission gas purification of the comparative example 1 was prepared like Example 1 except having formed only the catalyst bed 3.

[0049](Comparative example 2) Except the porosity of the cell partitions 10 being 50%, the weather strip of the both ends of the same substrate 1 as Example 1 was carried out with cordierite powder in checkers by turns, respectively, the plug was formed, and DPF was prepared. And using this DPF, the application process of alumina sol and the adhesion step of the alumina particle were not performed, but the catalyst for emission gas purification of the comparative example 2 was prepared like Example 1 except having formed only the catalyst bed 3.

[0050](Comparative example 3) Mean particle diameter Powder 20 weight section which consists of a 100-micrometer alumina particle, Alumina powder 30 weight section with a mean particle diameter of 5 micrometers and alumina sol (5 % of the weight of solid content) 5 weight section, the slurry which consists of water 50 weight section is prepared, it pulls up after immersing the same substrate 1 as Example 1, and suction removal of the excessive slurry is carried out -- 120 \*\* -- after [ ] the desiccation during 120 minutes -- it calcinated for 120 minutes at 500 \*\*, and the alumina layer was formed in the cell-partitions 10 surface. And Pt was supported to the alumina layer like Example 1, and the catalyst for emission gas purification of the comparative example 3 was prepared.

[0051]At the catalyst of this comparative example 3, it is mean particle diameter. Although a 100-micrometer alumina particle is in the state where it adhered to the cell partitions 10 via the catalyst bed 3, it is uneven distribution by precipitate in a slurry etc. There are also many alumina particles furthermore discharged on the occasion of suction removal.

[0052]<An examination and evaluation> Each above-mentioned catalyst has been arranged to the catalytic converter, respectively, and it attached to the exhaust system of 2L direct injection

diesel power plant on the engine bench, respectively. And it operated by 1500rpmx30Nm, respectively, and PM purifying rate for [ ] 120 minutes and the pressure loss 120 minutes after [ of ] the start-up time were measured from the start-up time. PM purifying rate measured and computed PM concentration before and behind a catalyst. The pressure loss measured the pressure differential of the exhaust gas before and behind a catalytic converter. A result is shown in Table 1.

[0053]

[Table 1]

	基材の形状	粗大粒子		PM浄化率(%)	圧損(kPa)
		固着方法	位置		
実施例 1	ストレート	基材に固着	全体	80	2.5
実施例 2	ストレート	基材に固着	上流側	65	1.5
実施例 3	ストレート	基材に固着	下流側	60	1.3
実施例 4	ストレート	基材に固着	中央部	60	1.0
実施例 5	ストレート	基材に固着	外周部	60	1.2
実施例 6	ストレート	基材に固着	中心部	70	1.5
比較例 1	ストレート	粗大粒子無し		20	0.8
比較例 2	ケーシング	粗大粒子無し		50	8.0
比較例 3	ストレート	スラリーに混合	全体	35	3.0

[0054]The catalyst of each example has high PM purifying rate compared with the catalyst of each comparative example, and excelling in PM purification performance is clearer than Table 1. Since the coarse particle has not adhered in the catalyst of the comparative example 1 on the other hand, although a pressure loss is small, PM purifying rate is low. Although PM purifying rate is high to some extent in the catalyst of the comparative example 2, since it is DPF structure, a pressure loss is large. And in the catalyst of the comparative example 3, although the coarse particle has adhered to some extent, the distribution is uneven, since the portion which has adhered to the double layer also exists, blinding arises, a pressure loss is large and PM purifying rate is also low.

[0055]

[Effect of the Invention]That is, according to the catalyst for emission gas purification of this invention, it excels not only in gaseous components, such as HC, CO, and NO<sub>x</sub>, but in the purification performance of PM, and, moreover, a pressure loss is small. And according to the manufacturing method of this invention, easily, moreover it is stabilized and the catalyst for emission gas purification with the characteristic outstanding in this way can be manufactured.

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

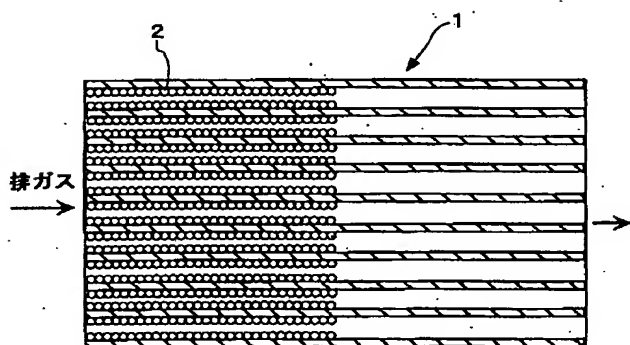
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

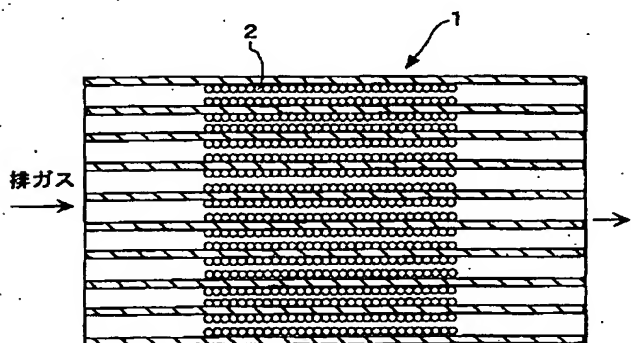
DRAWINGS

---

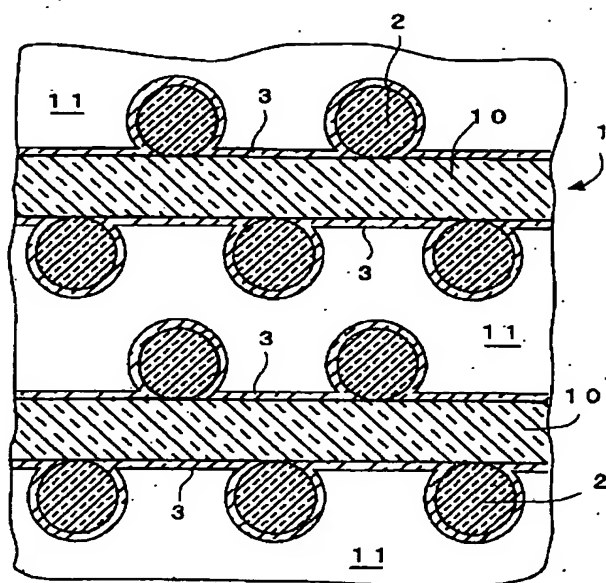
[Drawing 2]



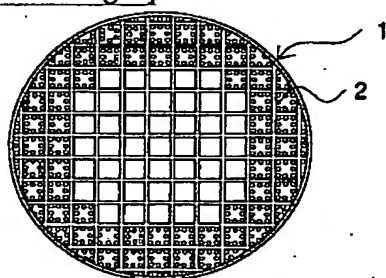
[Drawing 3]



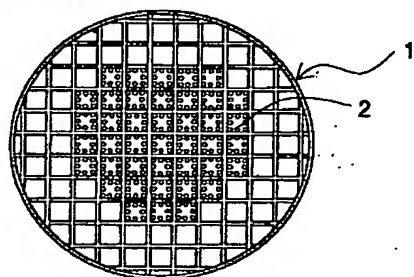
[Drawing 1]



[Drawing 4]



[Drawing 5]



---

[Translation done.]